



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10194705 A**(43) Date of publication of application: **28 . 07 . 98**

(51) Int. Cl

C01B 7/04**B01J 23/46****B01J 27/13****B01J 27/232****B01J 31/28**(21) Application number: **09199943**(22) Date of filing: **25 . 07 . 97**

(30) Priority: **08 . 08 . 96 JP 08210086**
05 . 11 . 96 JP 08292464
08 . 11 . 96 JP 08296304
14 . 11 . 96 JP 08302655

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **ABEKAWA HIROAKI**
ITO TEISHO
HIBI TAKAO

(54) PRODUCTION OF CHLORINE**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce chlorine at a low reaction temperature with a small amount of a catalyst by oxidizing hydrogen chloride with oxygen in the presence of a specific ruthenium catalyst.

SOLUTION: Hydrogen chloride is oxidized with oxygen in the presence of at least one catalyst selected from a supported RuCl_3 catalyst at 0.5-20wt.% weight ratio of Ru to a carrier composed of TiO_2 and/or ZrO_2 , a catalyst supporting at least one ruthenium compound selected from a ruthenium carbonyl complex, a ruthenium

organic acid salt, a ruthenium nitrosyl complex, a ruthenium ammine complex, etc., on a carrier at 0.5-20wt.% weight ratio of the Ru to the carrier, a catalyst which is a ruthenium oxide catalyst obtained by supporting at least one ruthenium compound selected from a chlororuthenate (hydrate), a ruthenate, a salt, etc., of a ruthenium oxychloride on a carrier and then carrying out the oxidizing treatment at 0.5-20wt.% weight ratio of the Ru to the carrier and a catalyst prepared by baking the RuCl_3 catalyst supported on the carrier at $\geq 280^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-194705

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 1 B 7/04		C 0 1 B 7/04	A
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
27/13		27/13	M
27/232		27/232	M
31/28		31/28	M
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-199943	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月25日	(72) 発明者	阿部川 弘明 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-210086	(72) 発明者	伊藤 禎昭 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 8月8日	(72) 発明者	日比 卓男 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平8-292464	最終頁に続く	
(32) 優先日	平8(1996)11月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-296304		
(32) 優先日	平8(1996)11月8日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 塩素の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塩化水素を酸化して塩素を製造するにあたり、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造し得る塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 下記 (A) ~ (D) から選ばれる少なくとも一種の触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法。

(A) : 担体が、酸化チタン、酸化ジルコニウムの少なくとも1つの化合物を含む担体であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5~20重量%である担持塩化ルテニウム触媒、

(B) ルテニウム錯体を担体に担持した触媒。

(C) ルテニウム化合物 (ハロゲン化物又は錯体) を担体に担持した触媒を酸化処理して得られる酸化ルテニウム触媒、

(D) : 担体に担持された塩化ルテニウム触媒を、280℃以上の温度において焼成して得られる触媒。

US 5,908,607

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(D)から選ばれる少なくとも一種の触媒の存在下、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造方法。

(A)：担体が、酸化チタン、酸化ジルコニウムの少なくとも1つの化合物を含む担体であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である担持塩化ルテニウム触媒

(B)：ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担体に担持した触媒であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である触媒

(C)：クロロルテニウム酸塩、クロロルテニウム酸塩水和物、ルテニウム酸の塩、ルテニウムオキシ塩化物の塩、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物又は臭化物、ルテニウム臭化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担体に担持した触媒を酸化処理して得られる酸化ルテニウム触媒であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である触媒

(D)：担体に担持された塩化ルテニウム触媒を、280℃以上の温度において焼成して得られる触媒

【請求項2】 請求項1記載の触媒(A)のルテニウムと担体の重量比が1～8重量%である請求項1記載製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の触媒(A)の担体が酸化チタンである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の触媒(A)が、更に塩化チタンを含有してなる触媒である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の触媒(B)のルテニウムと担体の重量比が1～8重量%である請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の触媒(B)が、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム酢酸塩、ルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担体に担持した触媒である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 請求項1記載の触媒(C)のルテニウムと担体の重量比が1～8重量%である請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1記載の触媒(C)のルテニウム化合物が、ルテニウム酸の塩、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム臭化

物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項9】 請求項1記載の触媒(C)のルテニウム化合物が、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム酢酸塩、ルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1記載の触媒(C)のルテニウム化合物が、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム硝酸ニトロシルからなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項11】 請求項1記載の触媒(C)の酸化処理を280～500℃で行う請求項1記載の製造方法。

【請求項12】 請求項1記載の触媒(D)が、担体に担持された塩化ルテニウムを280～500℃の温度で焼成して得られる触媒である請求項1記載の製造方法。

【請求項13】 請求項1記載の触媒(D)の焼成温度が300～450℃である請求項1記載の製造方法。

【請求項14】 請求項1記載の触媒(D)の担体が、酸化チタン又は酸化ジルコニウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項15】 請求項1記載の触媒(D)のルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である請求項1記載の製造方法。

【請求項16】 塩化水素を酸素で酸化する反応の反応温度が200～380℃、反応圧が大気圧～50気圧、酸素として純酸素を使用し、塩化水素と酸素のモル比が0.1/4～10/4である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造するにあたり、活性が高く、また含有されるルテニウム当たりの活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造し得る塩素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。例えば、Cu系触媒を用いたDeacon反応がよく知られている。また、例えば、西ドイツ国特許第1,567,788号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、更に、ルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム(III)が有効であるとも記載されて

いる。また、ルテニウム化合物を担体に担持して用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム(III)触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であった。例えば、ヨーロッパ特許EP0184413A2には酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要であるという問題があった。

【0003】触媒の活性が低い場合には、反応温度をより高くする必要があるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げるができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、高温の場合は、触媒成分の揮散による活性低下を招く恐れもあった。

【0004】工業的には、触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量当りの活性の高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量当りの活性が高い事によって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるので触媒コスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

【0005】これらの点からも高活性で、低温で使用できる触媒の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸化して塩素を製造するにあたり、活性が高く、また含有されるルテニウム当たりの活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造し得る塩素の製造方法を提供する点に存するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記したような問題点がない触媒を利用した塩素の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、ルテニウムを含有してなる特定の触媒を塩素の製造に使用すると、触媒活性が高く、また含有されるルテニウム当たりの活性も高く、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち本発明は、下記(A)～(D)から選ばれる少なくとも一種の触媒の存在下、塩化水素を

酸素によって酸化する塩素の製造方法に係るものである。

(A)：担体が、酸化チタン、酸化ジルコニウムの少なくとも1つの化合物を含む担体であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である担持塩化ルテニウム触媒

(B)：ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担体に担持した触媒であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である触媒

(C)：クロロルテニウム酸塩、クロロルテニウム酸塩水和物、ルテニウム酸の塩、ルテニウムオキシ塩化物の塩、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物又は臭化物、ルテニウム臭化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担体に担持した触媒を酸化処理して得られる酸化ルテニウム触媒であって、ルテニウムと担体の重量比が0.5～20重量%である触媒

(D)：担体に担持された塩化ルテニウム触媒を、280℃以上の温度において焼成して得られる触媒

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるルテニウム触媒とは、塩化ルテニウム又はルテニウム化合物を含有する担持触媒であって(A)、(B)、(C)、(D)からなる群から選ばれる少なくとも1つの触媒である。

【0010】本発明においては、触媒(A)における担持塩化ルテニウム触媒とは、塩化ルテニウムを担体に担持した触媒である。

【0011】塩化ルテニウムとしては、通常、塩化ルテニウム(III)水和物が用いられる。また、塩化ルテニウム(IV)水和物を用いた場合、不安定なため触媒調製中に分解されることがある。すなわち、本発明において担体に担持される塩化ルテニウムとしては、塩化ルテニウム(III)、塩化ルテニウム(III)水和物、塩化ルテニウム(II)水和物を加水分解して得られた化合物、塩化ルテニウム(IV)水和物、塩化ルテニウム(IV)水和物が分解して生成したルテニウム化合物があげられる。

【0012】本発明における触媒(A)は、担持塩化ルテニウム触媒の担体に、酸化チタン、酸化ジルコニウムのうちの少なくとも一種を含む担体を用いることが重要である。酸化チタン、酸化ジルコニウムのうちの少なくとも一種の担体とは、酸化チタン担体、酸化ジルコニウム担体、あるいはこれらの担体の混合物、あるいはこれ

らの担体とアルミナ、シリカ等これら以外の担体との混合物のことである。以上の担体を用いることにより、高活性な担持塩化ルテニウム触媒を得ることができる。好ましい担体は、酸化チタンを含む担体であり、更に好ましい担体は酸化チタンである。ルテニウムと担体の重量比は0.5~20重量%であり、好ましくは1~8重量%であり、さらに好ましくは1~6重量%である。

【0013】ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなり、ルテニウムの比率が低すぎると触媒の活性は低くなる。

【0014】調製方法としては、例えば、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水溶液あるいは塩酸溶液を担体に含浸させた後、減圧あるいは窒素気流下あるいは空气中で、乾燥する方法があげられる。

【0015】なお、ルテニウム以外の第三成分を添加することにより触媒活性を向上させることもできる。第三成分としてはチタン化合物、ジルコニウム化合物、パラジウム化合物などのルテニウム以外の貴金属化合物、希土類化合物、銅化合物、クロム化合物、ニッケル化合物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、マンガン化合物、タンタル化合物、スズ化合物、バナジウム化合物などがあげられる。

【0016】第三成分としては、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化パラジウムなどのルテニウム以外の貴金属塩化物、塩化銅、塩化クロム、塩化マンガン、塩化タンタル、塩化スズ、塩化ニッケルなどが好ましく、より好ましくは塩化チタンである。

【0017】第三成分の添加量は、担体に対する比率として通常0.1~10重量%である。第三成分を添加する方法としては、例えば、 TiCl_4 の水溶液あるいは塩酸溶液に $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水溶液あるいは塩酸溶液を混合して得た溶液を担体に含浸させた後、減圧あるいは窒素気流下あるいは空气中で、乾燥する方法があげられる。塩化ルテニウムと塩化チタンの混合比率はルテニウムに対するチタンのモル比として好ましくは100対1ないし100対10があげられる。

【0018】担持触媒の乾燥は、温度が高すぎると塩化ルテニウムの揮散が起きるため、減圧下では30℃~200℃、窒素中では60℃~400℃程度が好ましい。また、空気中では60℃~250℃程度が好ましい。乾燥時間は30分~5時間程度が好ましい。

【0019】本発明における触媒(B)は $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}$ (R=炭素数1~3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}$

$(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物をアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、ケイソウ土あるいは酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バナジウムなどの元素の酸化物及び複合酸化物などの担体に担持して調製した触媒などがあげられる。また、これらの担体は二種類以上を混合して使用してもよい。ルテニウム化合物としては、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム酢酸塩、ルテニウムニトロシル錯体が好ましく、より好ましくは、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム酢酸塩である。担体としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、アルミナ、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物が好ましく使用され、酸化チタンがより好ましく使用される。

【0020】ルテニウムと担体の重量比は0.5~20重量%であり、好ましくは、1~8重量%であり、更に好ましくは、1~6重量%である。

【0021】担持方法としては、含浸法、イオン交換法、沈殿担持法、共沈法、混合法などがあげられるが、好ましくは含浸法、イオン交換法である。

【0022】含浸法としては、例えば、ルテニウム化合物を溶解せしめた溶液に担体を懸濁させ、溶媒を蒸発せしめ、乾燥することにより製造する方法があげられる。溶媒としては水、メタノール、有機溶媒などがあげられる。

【0023】担持触媒の乾燥は、温度が高すぎるとルテニウム化合物の揮散が起きるため、減圧下では30℃~200℃、窒素中では60℃~400℃程度が好ましい。また、空気中ではルテニウム化合物が酸素により酸化分解されない温度が一般的である。乾燥時間は30分~5時間程度が好ましい。

【0024】本発明において用いられる触媒(C)は、例えば、 K_2RuCl_6 、 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 、 K_2RuCl_6 などのクロロルテニウム酸塩、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ などのクロロルテニウム酸塩水和物、 K_2RuO_4 などのルテニウム酸の塩、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などのルテニウムオキシ塩化物、 $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物、

その他のルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、 $Ru(CO)_3$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[Ru_3O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]$ 、 $OCOCH_3$ 水和物、 $Ru_2(RCOO)_2Cl$ (R =炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $K_2[RuCl_5NO]$ 、 $[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl$ 、 $[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$ 、 $Ru(NO)(NO_3)_2$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物を、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、ケイソウ土あるいは酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バナジウムなどの元素の酸化物及び複合酸化物などの担体に担持して調製した触媒を酸化処理して得られる酸化ルテニウム触媒である。

【0025】担体に担持するルテニウム化合物としては、ルテニウム酸の塩、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム臭化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体が好ましく、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム酢酸塩、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウムニトロシル錯体がさらに好ましく、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム硝酸ニトロシルがさらに好ましく用いられる。

【0026】担体としてはシリカ、酸化チタンが好ましく用いられる。

【0027】ルテニウムと担体の重量比は0.5~20重量%であり、好ましくは、1~8重量%であり、さらに好ましくは、1~6重量%であり、さらに好ましくは、2~6重量%である。

【0028】調製方法としては、例えば、上記のルテニウム化合物を担体に担持した触媒を、酸素を含有する気体中、焼成する方法などがあげられる。酸素を含有する気体としては、通常空気が用いられる。焼成温度は280℃以上が好ましく、より好ましくは280~500℃である。焼成温度が低すぎるとルテニウム化合物が十分に酸化分解されないまま残存し、触媒活性が不十分となり、また塩素製造反応中にルテニウム化合物の揮散が起こる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する場合がある。

【0029】焼成により、担体に担持されたルテニウム化合物は酸化ルテニウム触媒に変換される。焼成時間は通常30分~5時間である。なお、ルテニウム化合物が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS(X線光電子分光)などの分析により確認することができる。

【0030】なお、塩化ルテニウム及びルテニウム化合物以外の第三成分を添加してもよく、第三成分として

は、パラジウム化合物、銅化合物、クロム化合物、バナジウム化合物、ニッケル化合物、アルカリ金属化合物、稀土類化合物、マンガン化合物、アルカリ土類化合物などがあげられる。第三成分の添加量は、担体に対する比率で0.1~10重量%であることが好ましい。

【0031】本発明における触媒(D)は、担体に担持された塩化ルテニウムを280℃以上の温度において焼成して得られる。

【0032】担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの酸化物又は複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカであり、更に好ましい担体は、酸化チタン及び酸化ジルコニウムである。

【0033】本発明における担持塩化ルテニウムは、あらかじめ触媒の用途に応じたかたちに成形した担体に担持して調製することができ、触媒の調製方法も簡便なため、安価に成形触媒を調製できるという利点を有する。

【0034】ルテニウムと担体の重量比は、0.5~20重量%が好ましく、より好ましくは1~8重量%、さらに好ましくは1~6重量%である。

【0035】ルテニウムの量が、過少であると活性が低くなる場合がある。一方、ルテニウムの量が過多であると触媒価格が高くなる場合がある。

【0036】担体に担持された塩化ルテニウム触媒の製造方法としては、例えば前述した酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの担体に、塩化ルテニウムの水溶液あるいは塩化ルテニウムの塩酸溶液を含浸させた後、窒素あるいは空気中で乾燥させて塩化ルテニウムを担持する方法があげられる。なお、担体は市販の品を使用することもできる。また、担体は粉末状のものも使用できるし、成型されているものでも使用できる。

【0037】焼成雰囲気としては、種々の雰囲気があげられるが、好ましくは酸素を含有する気体、例えば空気があげられる。焼成温度は280℃以上であり、好ましくは280~500℃である。更に好ましくは300℃~450℃があげられる。焼成温度が低すぎると触媒活性が不十分となり、また塩素製造反応中にルテニウム化合物の揮散が起こる場合がある。また、焼成温度が高すぎると、触媒活性が低下する場合がある。焼成時間は通常30分~5時間である。

【0038】また、塩化ルテニウムに加えて、塩化ルテニウム以外の化合物を添加して焼成する調製方法も、触媒の高活性化することができるため、好ましい調製法としてあげられる。添加する化合物は、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウム等のアルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属塩の存在下に焼成す

ることにより、塩化ルテニウムをより細かい酸化ルテニウム粒子に酸化分解することができ、活性の高い触媒を得ることができるため好ましい。アルカリ金属の存在下に焼成する具体的な方法としては、例えば担体に担持された塩化ルテニウムにアルカリ金属塩の水溶液を含浸し、窒素あるいは空气中で乾燥した後、空气中で焼成する方法をあげることができる。ここで、アルカリ金属塩の使用量はルテニウムに対するモル比で0.01~10が好ましい。アルカリ金属の量が過少であると触媒活性の向上効果は少なくなる場合があり、一方、アルカリ金属の量が過多であると触媒価格が高くなる場合がある。通常、添加したアルカリ金属は水洗等により除去されるが、本発明の効果を損ねない範囲で、アルカリ金属が残留していることも許容される。

【0039】なお、塩化ルテニウム及びルテニウム化合物以外の第三成分を添加してもよく、第三成分としては、パラジウム化合物、銅化合物、クロム化合物、バナジウム化合物、ニッケル化合物、アルカリ金属化合物、稀土類化合物、マンガン化合物、アルカリ土類化合物などがあげられる。第三成分の添加量は、担体に対する比率で0.1~10重量%であることが好ましい。

【0040】本発明は、上記の触媒を用いて、気相流通反応で塩化水素を酸素で酸化して塩素を製造する方法を開示するものである。

【0041】固定床で触媒を用いる場合には、通常、工業的な大型の装置に触媒を充填して反応を行うため、触媒は成形されていることが好ましい。また、上記の触媒は、流動層でも使用することができる。本発明の触媒は、固定床反応器、流動層反応器、槽型反応器などの反応器で利用できる。

【0042】本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を製造するものである。塩素を製造するにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成することができるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0043】反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウムの揮散が生じるのでより低い温度で反応することが好ましいが、100~500℃が好ましく、より好ましくは200~380℃である。反応圧は、大気圧~50気圧程度が好ましい。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、より好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1~10倍供

給するのが好ましい。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10~20000h⁻¹程度であることが好ましい。

【0044】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。

【0045】実施例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物(RuCl₃·nH₂O)1.41gを水3.2gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体(堺化学工業(株)CS-300S)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、同じく100ml/minの窒素気流下で100℃から250℃まで50分で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体10.5gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、RuCl₃/(RuCl₃+TiO₂)×100=9.3重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、Ru/(RuCl₃+TiO₂)×100=4.5重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒を石英製反応管(内径12mm)に2.5g充填した。塩化水素ガスを190ml/min、酸素ガスを200ml/min(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温(ホットスポット)を300℃とした。反応開始1.7時間後の時点で、反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は2.97×10⁻⁴mol/min·g-触媒であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性(mol/min·g-触媒)=単位時間当りの出口塩素生成量(mol/min)/触媒重量(g)

下式により求めた単位Ru重量当りの塩素の生成活性は65.6×10⁻⁴mol/min·g-Ruであった。

単位Ru重量当りの塩素生成活性(mol/min·g-Ru)=単位時間当りの出口塩素生成量(mol/min)/Ru重量(g)

【0046】実施例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物(RuCl₃·nH₂O)1.41gを水2.8gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュ

にそろえ空气中で500℃1時間乾燥させた酸化ジルコニウム担体（日揮化学（株） E26H6）10.0gに酸化ジルコニウム担体の細孔内がほぼ水溶液で浸るまで滴下し、40℃で1時間真空乾燥し、再び塩化ルテニウム水溶液を滴下することで、全量滴下し、塩化ルテニウムを含浸担持し、黒褐色の固体を得た。得られた黒褐色固体を100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、同じく100ml/minの窒素気流下で100℃から250℃まで50分で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体10.5gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化ジルコニウム担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、 $RuCl_3 / (RuCl_3 + ZrO_2) \times 100 = 9.3$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuCl_3 + ZrO_2) \times 100 = 4.5$ 重量%であった。このようにして得られた酸化ジルコニウム担持塩化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.6時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.11 \times 10^{-4} mol / min \cdot g - Ru$ であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $24.5 \times 10^{-4} mol / min \cdot g - Ru$ であった。

【0047】実施例3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ）0.69gを水3.6gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体（堺化学工業（株） CS-300S）9.5gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで1時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、同じく100ml/minの窒素気流下で100℃から250℃まで50分で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体9.6gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、 $RuCl_3 / (RuCl_3 + TiO_2) \times 100 = 5.0$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuCl_3 + TiO_2) \times 100 = 2.4$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.4時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.79 \times 10^{-4} mo$

l/min・g-触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $114.1 \times 10^{-4} mol / min \cdot g - Ru$ であった。

【0048】実施例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ）0.28gを水4.1gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体（堺化学工業（株） CS-300S）9.8gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで1時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、同じく100ml/minの窒素気流下で100℃から250℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体9.8gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、 $RuCl_3 / (RuCl_3 + TiO_2) \times 100 = 2.0$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuCl_3 + TiO_2) \times 100 = 1.0$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.2時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.29 \times 10^{-4} mol / min \cdot g - Ru$ であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $232 \times 10^{-4} mol / min \cdot g - Ru$ であった。

【0049】実施例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ）2.10gを水3.7gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。次に氷冷したビーカーに水7.5gを入れ、攪拌下に市販の四塩化チタン0.044gを滴下し、よく攪拌して四塩化チタン水溶液を調製し、既に調製した塩化ルテニウム水溶液に滴下した後、よく攪拌して四塩化チタンと塩化ルテニウムの混合水溶液を得た。得られた水溶液を、空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体粉末（堺化学（株） SSP-20）15.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを60℃で1時間乾燥し、緑色の固体を得た。得られた固体を100ml/minの窒素気流下で室温から200℃まで約1時間で昇温し同温度で2時間乾燥し、黒色の固体10.5gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持塩化チタン塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、 $RuCl_3 / (R$

$\text{RuCl}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{TiO}_2 = 9.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.5$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持塩化チタン塩化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.7時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.6 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $80.2 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —Ruであった。

【0050】実施例6

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のドデカカルボニルトリルテニウム ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 1.05gをテトラヒドロフラン (THF) 190mlに溶解した。次に、市販の酸化チタン (堺化学CS300) を粉砕した物10gをガラスフラスコにいれ、ドデカカルボニルトリルテニウムのTHF溶液を酸化チタンが湿る程度に加え、ロータリーエバポレーターで60℃で乾燥した。この操作を繰り返し、ドデカカルボニルトリルテニウムの全量を酸化チタンに担持して11.0gの担持触媒を得た。得られた触媒を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持ドデカカルボニルトリルテニウム触媒を得た。なお、ドデカカルボニルトリルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / (\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 9.5$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.0$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持ドデカカルボニルトリルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを202ml/min、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.3時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.14 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $22.9 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —Ruであった。

【0051】実施例7

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のドデカカルボニルトリルテニウム ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 0.32gをテトラヒドロフラン (THF) 119mlに溶解した。次に、市販の酸化チタン (堺化学CS300S) を粉砕した物6gをガラスフラスコにいれ、ドデカカルボニルトリルテニウムのTHF溶液を酸化チタンが湿る程度に加え、ロータリーエバポレーターで60℃で乾燥した。ドデカカルボニルトリルテニウムのTHF溶液は空気中に放置しておくとき液の色が変色することがあるので遮光して触媒調製に用いた。この操作を繰り返し、ドデカカルボニルトリルテニウムの全量を酸化チタンに担持して5.89gの担持触媒を得た。得られた触

媒を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持ドデカカルボニルトリルテニウム触媒を得た。なお、ドデカカルボニルトリルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / (\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.0$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.5$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持ドデカカルボニルトリルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させ、内温を301℃とした以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.41 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $96.2 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —Ruであった。

【0052】実施例8

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のドデカカルボニルトリルテニウム ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 0.2gをテトラヒドロフラン (THF) 74mlに溶解した。次に、市販の酸化チタン (堺化学CS300S) を粉砕した物9.8gをガラスフラスコにいれ、ドデカカルボニルトリルテニウムのTHF溶液を酸化チタンが湿る程度に加え、ロータリーエバポレーターで60℃で乾燥した。ドデカカルボニルトリルテニウムのTHF溶液は空気中に放置しておくとき液の色が変色することがあるので遮光して触媒調製に用いた。この操作を繰り返し、ドデカカルボニルトリルテニウムの全量を酸化チタンに担持して9.2gの担持触媒を得た。得られた触媒を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持ドデカカルボニルトリルテニウム触媒を得た。なお、ドデカカルボニルトリルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / (\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 2.0$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{TiO}_2) \times 100 = 1.0$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持ドデカカルボニルトリルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを184ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.61 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $161 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ —Ruであった。

【0053】実施例9

次の方法により触媒を調製した。すなわち、12~18.5メッシュにそろえ空気中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体 (堺化学(株) CS300S) 10.0gをガラスビーカーにいれ市販のトリニトラニ

ロシルルテニウム溶液 ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3$, Ru 5重量%含有) を酸化チタンが湿る程度に加え、60℃のオイルバス上で空気気流下で乾燥した。この操作を繰り返し、トリニトラニトロシルルテニウム溶液 ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3$, Ru 5重量%含有) 10.0 g を含浸担持した。担持したものを100 ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約1.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100 ml/minの窒素気流下で室温から250℃まで約1.5時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体 10.6 g を得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持トリニトラニトロシルルテニウム触媒を得た。なお、トリニトラニトロシルルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3 / (\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 13.6$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.32$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持トリニトラニトロシルルテニウム触媒 2.5 g を実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを180 ml/min、酸素ガスを180 ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。単位 Ru 触媒重量当りの塩素の生成活性は $23.6 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。

【0054】実施例10

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の μ_3 -オキソヘキサ- μ -アセタトリクロロ三ルテニウム (1+) 酢酸塩水和物 ($[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 1.3 g を純水 3.6 g に溶解した。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ空気中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体 (堺化学工業(株) CS-300S) 10 g に滴下して加え、 μ_3 -オキソヘキサ- μ -アセタトリクロロ三ルテニウム (1+) 酢酸塩を含浸担持した。担持したものを60℃で1時間乾燥した後、100 ml/minの窒素気流下で室温から60℃まで1時間で昇温し、同温度で4時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体 10.9 g を得た。得られた固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持 μ_3 -オキソヘキサ- μ -アセタトリクロロ三ルテニウム (1+) 酢酸塩触媒を得た。なお、 μ_3 -オキソヘキサ- μ -アセタトリクロロ三ルテニウム (1+) 酢酸塩含量の計算値は、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O} / ([\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2) \times 100 = 9.3$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / ([\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒 1.21 g を12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体 5 g とよく混合することにより触媒を希釈した以外は実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを200 ml/min、酸素ガスを200 ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.23 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。単位 Ru 触媒重量当りの塩素の生成活性は $47.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

$\text{OCH}_3 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.6$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持 μ_3 -オキソヘキサ- μ -アセタトリクロロ三ルテニウム (1+) 酢酸塩触媒 2.5 g を実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを180 ml/min、酸素ガスを180 ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.30 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。単位 Ru 触媒重量当りの塩素の生成活性は $71.6 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。

【0055】実施例11

次の方法により触媒を調製した。まず、担体シリカのイオン交換を行った。市販のアエロジルシリカ (日本アエロジル社、アエロジル-300) 20 g をガラス製フラスコに入れ、つぎに水300 ml を入れ、加熱して1時間リフラックスさせた。室温まで冷却し、フラスコに25重量%のアンモニア水を5.4 g 入れ、4日間放置した。次に、アエロジルシリカを濾別して、水でよく洗浄し、室温で十分乾燥して15.1 g の NH_4^+ 型のシリカ担体を得た。このシリカ担体 6 g と水 6.15 g をガラスフラスコに入れ、オイルバスで60℃に加熱しながら、攪拌下、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 0.92 \text{ g}$ を水 297 ml に溶解したものを徐々に滴下し、次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレーターで、60℃に加熱しながら蒸発乾固させ、うす黄色の粉体を5.68 g 得た。この粉末を空気気流中456℃で3時間焼成して黒色固体を得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒 1.21 g を12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体 5 g とよく混合することにより触媒を希釈した以外は実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを200 ml/min、酸素ガスを200 ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.23 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。単位 Ru 触媒重量当りの塩素の生成活性は $47.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0056】実施例12

次の方法により触媒を調製した。市販の酸化チタン粉末 (堺化学(株) SSP-20) 10 g をガラス製フラスコに入れ、つぎに $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 1.36 \text{ g}$

を水35.6gの水に溶解したものを加え、次いで、25重量%アンモニア水10mlを加え、窒素雰囲気中攪拌した。攪拌終了後、2日間室温で放置した。次いで、ロータリーエバポレーターで、60℃に加熱しながら蒸発乾固させ、うす黄色の粉体を10.7g得た。この粉末を空気気流中355℃まで4.5時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、更に390℃で2時間焼成して黒色固体を9.56g得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $RuO_2 / (RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体5gとよく混合することにより触媒を希釈した以外は実施例1と同様に反応管に充填した。塩化水素ガスを200ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させ、反応中の内温を299℃とする以外は、実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.5時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.62 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $34.5 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0057】実施例13

次の方法により触媒を調製した。まず、担体シリカのイオン交換を行った。市販のアエロジルシリカ（日本アエロジル社、アエロジル-300）30gをガラス製フラスコに入れ、つぎに水450mlを入れ、加熱して1時間リフラックスさせた。室温まで冷却し、フラスコに25重量%のアンモニア水を8.1g入れ、2日間放置した。次に、アエロジルシリカを濾別して、水でよく洗浄し、空气中60℃で十分乾燥して27.0gのNH₄型のシリカ担体を得た。このシリカ担体6gと水20.1gをガラスフラスコに入れ、オイルバスで60℃に加熱しながら、攪拌下、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3 \cdot 0.095$ gを水30mlに溶解したものを徐々に滴下し、次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレーターで、60℃に加熱しながら蒸発乾固させ、うす黄色の粉体を得た。この粉末を空気気流中456℃で3時間焼成して灰色固体5.47gを得た。得られた灰色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $RuO_2 / (RuO_2 + SiO_2) \times 100 = 0.65$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuO_2 + SiO_2) \times 100 = 0.5$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同

様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを184ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.54 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $108 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0058】実施例14

次の方法により触媒を調製した。まず、担体シリカのイオン交換を行った。市販のアエロジルシリカ（日本アエロジル社、アエロジル-300）10gをガラス製フラスコに入れ、つぎに水450mlを入れ、加熱して1時間リフラックスさせた。室温まで冷却し、フラスコに25重量%のアンモニア水を8.1g入れ、2日間放置した。次に、アエロジルシリカを濾別して、水でよく洗浄し、空气中60℃で十分乾燥して27.0gのNH₄型のシリカ担体を得た。このシリカ担体6gと水20.1gをガラスフラスコに入れ、オイルバスで60℃に加熱しながら、攪拌下、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3 \cdot 0.19$ gを水59mlに溶解したものを徐々に滴下し、次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレーターで、60℃に加熱しながら蒸発乾固させ、うす黄色の粉体を得た。この粉末を空気気流中456℃で3時間焼成して青灰色固体5.53gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $RuO_2 / (RuO_2 + SiO_2) \times 100 = 1.3$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuO_2 + SiO_2) \times 100 = 1.0$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを202ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.81 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $82.0 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0059】実施例15

次の方法により触媒を調製した。まず、担体シリカのイオン交換を行った。市販のアエロジルシリカ（日本アエロジル社、アエロジル-300）10gをガラス製フラスコに入れ、つぎに水200mlを入れ、加熱して1時間リフラックスさせた。室温まで冷却し、フラスコに25重量%のアンモニア水を10.8gと水400mlを入れ、2日間放置した。次に、アエロジルシリカを濾別

して、水でよく洗浄し、空气中60℃で十分乾燥して8.4gのNH⁺型のシリカ担体を得た。このシリカ担体6gと水20gをガラスフラスコに入れ、オイルバスで60℃に加熱しながら、攪拌下、[Ru(NH₃)₅]Cl₃・1.8gを水564mlに溶解したものを徐々に滴下し、次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレーターで、60℃に加熱しながら蒸発乾固させ、うすい黄色の粉体を得た。この粉末を空気気流中456℃で3時間焼成して黒色固体6.3gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $RuO_2 / (RuO_2 + SiO_2) \times 100 = 11.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuO_2 + SiO_2) \times 100 = 8.5$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体5gとよく混合することにより触媒を希釈した以外は実施例1と同様に反応管に充填した。塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.41 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $28.5 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0060】実施例16

次の方法により触媒を調製した。すなわち、12~18.5メッシュにそろえ空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体（堺化学CS300S）10gをガラスビーカーにいれ市販のトリニトラニトロシルルテニウム溶液（Ru(NO)(NO₂)₃、Ru5重量%含有）を酸化チタンが湿る程度に加え、60℃のオイルバス上で空気気流下で乾燥した。この操作を繰り返し、トリニトラニトロシルルテニウム溶液（Ru(NO)(NO₂)₃、Ru5重量%含有）10.0gを含浸担持した。担持したものを空气中60℃で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下で室温から350℃まで約2時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより酸化処理し、青黒色の固体9.3gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $RuO_2 / (RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体5gとよく混合することにより触媒を希釈した以外は実施例1と同様

に反応管に充填し、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.39 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。また、単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $51.0 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

10 【0061】実施例17

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のトリニトラニトロシルルテニウム溶液（Ru(NO)(NO₂)₃、Ru5重量%含有）2gを水2gに溶解し、トリニトラニトロシルルテニウム溶液4gを得た。つぎに12~18.5メッシュにそろえ空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体（堺化学CS300S）10gをガラスビーカーにいれトリニトラニトロシルルテニウム溶液4gを全量含浸し、60℃のオイルバス上で空気気流下で乾燥することにより、トリニトラニトロシルルテニウムの全量を酸化チタンに含浸担持した。担持したものを空气中60℃で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下で室温から350℃まで約1.5時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、青灰色の固体10.0gを得た。得られた青灰色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $RuO_2 / (RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 1.3$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $Ru / (RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 0.99$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.67 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。また、単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $67.4 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

40 【0062】実施例18

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物（RuCl₃・nH₂O、Ru含量35.5%）0.89gを水3.2gに溶解した。水溶液をよく攪拌した後、酸化ジルコニウム粉（日揮化学（株）製 酸化ジルコニウムタブレットを粉碎したもの）6.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを60℃で4時間乾燥し、6.9gの黒色粉末を得た。この粉末を空气中で、室温から350℃まで3.5時間で昇温し、同温度で3時間焼成す

ることにより、6.4gの黒色触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 6.5$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 4.9$ 重量%であった。この粉体を成形し、12~18.5メッシュとすることにより、酸化ジルコニウム担持酸化ルテニウム触媒を得た。このようにして得られた酸化ジルコニウム担持酸化ルテニウム触媒2.75gを12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体5gとよく混合することにより触媒を希釈して実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを200ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.3時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.04 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $82.4 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0063】実施例19

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)0.70gを水4.0gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空気中で500℃1時間乾燥させたシリカゲル担体(富士シリシア(株) キャリーアクト G-10)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から350℃まで約2時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、黒色の固体5.4gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを202ml/min、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.7時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.04 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $43.5 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0064】実施例20

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化

ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)0.70gを水4.0gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空気中で500℃1時間乾燥させたシリカゲル担体(富士シリシア(株) キャリーアクト G-10)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から300℃まで約1時間30分で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、黒色の固体5.3gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、6.2重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、4.7重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。塩化水素ガスを202ml/min、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.4時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.9 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $41.2 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0065】実施例21

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)0.70gを水4.0gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空気中で500℃1時間乾燥させたシリカゲル担体(富士シリシア(株) キャリーアクト G-10)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを60℃で4時間乾燥し、黒褐色の固体を得た。得られた黒褐色固体を100ml/minの空気気流下室温から450℃まで約2時間30分で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、黒色の固体5.3gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、6.2重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、4.7重量%であった。このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に充填し、実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.0 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素の生成活性は $41.8 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテ

ニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0066】実施例22

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.70gを水3.0gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空气中で500℃1時間乾燥させたアルミナ担体(住友アルミ(株) NKHD) 5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを60℃で4時間乾燥し、黒褐色の固体を得た。得られた黒褐色固体を100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から350℃まで約2時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、黒色の固体5.2gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、アルミナ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、4.7重量%であった。このようにして得られたアルミナ担持酸化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを200ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.7時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $1.55 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $33.0 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0067】実施例23

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.70gを水1.4gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空气中で500℃1時間乾燥させた酸化ジルコニウム担体(日揮化学(株) E26H6) 5.0gに酸化ジルコニウム担体の細孔内がほぼ水溶液で浸るまで滴下し、40℃で1時間真空乾燥し、再び塩化ルテニウム水溶液を滴下することで、全量滴下し、塩化ルテニウムを含浸担持し、黒褐色の固体を得た。得られた黒褐色固体を100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から350℃まで約2時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、黒色の固体5.2gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化ジルコニウム担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ル

テニウム含量の計算値は、 $\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られた酸化ジルコニウム担持酸化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを202ml/min、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.5時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.0 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $85 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0068】実施例24

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.70gを水1.4gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空气中で500℃1時間乾燥させた酸化チタン担体(堺化学工業(株) CS-300S) 5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から350℃まで約2時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより焼成し、黒色の固体5.2gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を酸化チタンで希釈せず他は実施例1と同様に石英製反応管に充填し、塩化水素ガスを200ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $2.37 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $50.4 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0069】実施例25

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.84gを水2.2gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、200メッシュ以下にそろえ、空气中350℃で1時間焼成した酸化チタン担体(堺化学工業(株) CS-300) 6.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを空气中60℃で1時間乾燥し、黒色粉末を得た。この

粉末に、市販の硝酸セシウム2.1gを水9.6gに溶解した水溶液約2.5gを、粉末の細孔内がほぼ飽和するまで滴下した後、空气中60℃で0.5時間乾燥した。この操作を5回繰り返すことにより、全量滴下し、硝酸セシウム2.1gを含浸担持した。担持したものを空气中60℃で4時間乾燥した後、空气中で室温から350℃まで3時間で昇温し、同温度で3時間焼成することにより、7.94gの粉末を得た。得られた粉末をガラスフィルターを使用0.5lの水で3回洗浄した後、空气中60℃で4時間乾燥して緑黒色の粉末5.88gを得た。この粉末を成形し、12~18.5メッシュとすることにより、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、6.2重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、4.7重量%であった。このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.50gを12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体5gとよく混合することにより触媒を希釈して実施例1と同様に反応管に充填し、内温を299℃とした以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.3時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.58 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $97.4 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、反応管出口には、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散は認められなかった。

【0070】比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)0.70gを水4.0gに溶解し、よく攪拌しての塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空气中で500℃1時間乾燥させたシリカゲル担体(富士シリシア(株) キャリーアクト G-10)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを60℃で4時間乾燥し、黒褐色の固体を得た。得られた黒褐色固体を100ml/minの窒素気流下で室温から120℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から250℃まで約1.5時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体5.4gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuCl}_3 / (\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 9.3$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。塩化水素ガスを202ml/min、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.7時

間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $10.8 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が、反応管出口に褐色の化合物として認められ、更に生成した水にもオレンジ色の着色が認められた。

【0071】比較例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)0.84gを水6.0gに溶解し、よく攪拌しての塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空气中で500℃1時間乾燥させたシリカゲル担体(富士シリシア(株) キャリーアクト G-10)6.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約1時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100℃から250℃まで約1時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体6.48gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、塩化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuCl}_3 / (\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 9.4$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.6$ 重量%であった。このようにして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始2.6時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.17 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $3.8 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。また、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が、反応管出口に褐色の化合物として認められた。

【0072】比較例3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)0.70gを水3.0gに溶解し、よく攪拌しての塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、12~18.5メッシュにそろえ、空气中で500℃1時間乾燥させたアルミナ担体(住友アルミ(株) NKHD-24)5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを60℃で4時間乾燥し、黒褐色の固体を得た。得られた黒褐色固体を100ml/minの窒素気流下で室温から100℃まで約0.5時間で昇温し同温度で2時間乾燥した後、100ml/minの空気気流下室温から250℃まで約1.5時間で昇温し、同温度で3時間加熱することにより乾燥し、黒色の固体5.2

gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、アルミナ担持塩化ルテニウム触媒を得た。このようにして得られたアルミナ担持塩化ルテニウム触媒を実施例1と同様に石英製反応管に2.5g充填した。塩化水素ガスを200ml/min、酸素ガスを200ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.45 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $10.0 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -Ruであった。

【0073】比較例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、硝酸クロム9水和物60.3gを水600mlに溶解し、次いで45℃まで昇温して、攪拌下25重量%のアンモニア水64.9gを1.5時間かけて滴下し、同温度で30分間攪拌を続けた。生成した沈殿に水3.3lを加えて一夜放置し、沈降させた後、上澄をデカンテーションにより除去した。次に、水を2.7l加えて30分間よく攪拌した。この操作を5回くり返して沈殿を洗浄した後、デカンテーションにより上澄を除去し20重量%のシリカゾルを49g添加し、攪拌した後、ロータリーエバポレーターで60℃で蒸発乾固せしめた。次に、60℃で8時間乾燥し、更に120℃で6時間乾燥して緑色の固体を得た。この固体を窒素気流中120℃で6時間乾燥後、室温まで冷却して緑色固体を得た。次いで、これを空气中600℃で3時間焼成し、12~18.5メッシュに成形して Cr_2O_3 - SiO_2 触媒を得た。かくして得られた Cr_2O_3 - SiO_2 触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例2と同様に反応管に充填し、塩化水素ガス192ml/minで流通させ、内温を301℃としたこと以外は実施例2に準拠して行なった。反応開始3.7時間後の時点で単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.19 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。

【0074】比較例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル41.9gを93mlのエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド56.8gを注加した。室温で1時間攪拌した後、233mlの純水に酢酸0.14gを溶解することで調製した 0.01mol/l 酢酸水溶液にエタノール93mlをよく混合した溶液を滴下した。滴下するに従って白色の沈殿が生成した。滴下終了後、同じく室温で0.5時間攪拌した後、攪拌したまま加熱し102℃のオイルバス上で1時間リフラックスさせた。この時の液温は80℃であった。次に、この液を放冷した後ガラスフィルターで濾過し、500mlの純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を2回繰り返した後、空气中60℃で1時間乾燥し、室温~550℃まで1.5時間で

昇温し同温度で3時間焼成することにより、27.4gの白色固体を得た。得られた固体を粉砕し、チタニアシリカ粉末を得た。得られたチタニアシリカ粉末8.0gに市販の塩化ルテニウム水和物(Ru含量35.5%)1.13gを水8.2gに溶解した液を含浸させた後、空气中60℃で1時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に、担持したものを水素50ml/min、窒素100ml/minの混合気流下、室温から300℃まで1時間30分で昇温し、同温度で1時間還元した後、室温まで放冷し、黒色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを得た。このチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを空気雰囲気下で、室温から600℃まで3時間20分で昇温し、同温度で3時間焼成することにより、8.5gの黒色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、12~18.5メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。このようにして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、実施例1の反応方法に準拠して行なった。反応開始2時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.46 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。単位Ru重量当りの塩素の生成活性は $9.77 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ -Ruであった。

【0075】比較例6

次の方法により触媒を調製した。まず、担体シリカのイオン交換を行った。市販のアエロジルシリカ(日本アエロジル社、アエロジル-300)10gをガラス製フラスコに入れ、つぎに水200mlを入れ、加熱して1時間リフラックスさせた。室温まで冷却し、フラスコに25重量%のアンモニア水を16.2gと水700mlを入れ、2日間放置した。次に、アエロジルシリカを濾別して、水でよく洗浄し、空气中60℃で十分乾燥して8.07gの NH_4^+ 型のシリカ担体を得た。このシリカ担体3.7gと水120mlをガラスフラスコに入れ、オイルバスで60℃に加熱しながら、攪拌下、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 5.0gを水1500mlに溶解したものを徐々に滴下し、次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、ロータリーエバポレーターで、60℃に加熱しながら蒸発乾固させ、黄色の粉体を得た。この粉末を空気気流中456℃で3時間焼成して黒色固体5.5gを得た。得られた黒色固体を12~18.5メッシュにそろえることにより、シリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、 $\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 36$ 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、 $\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 27$ 重量%であった。

このようにして得られたシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを12~18.5メッシュにそろえた酸化チタン担体5gとよく混合することにより触媒を希釈した以外は実施例1と同様に反応管に充填した。塩化水素ガスを194ml/min、酸素ガスを198ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点で、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.86 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ 触媒であった。単位Ru触媒重量当りの塩素*

*の生成活性は $14.1 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-Ru}$ であった。

【0076】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸化して塩素を製造するにあたり、活性が高く、また含有されるルテニウム当たりの活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造し得る塩素の製造方法を提供することができた。

【手続補正書】

【提出日】平成10年4月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

※【補正対象項目名】0074

【補正方法】削除

※

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平8-302655

(32)優先日 平8(1996)11月14日

(33)優先権主張国 日本(JP)